

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

3

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10025447 A**

(43) Date of publication of application: **27.01.98**

(51) Int. Cl

**C09D127/16**  
**C09D127/16**  
**C08K 3/22**  
**C08K 5/13**  
**C08K 5/49**

(21) Application number: **08179544**

(22) Date of filing: **09.07.96**

(71) Applicant: **TAIHEI KASEI KK ASAHI GLASS  
CO LTD**

(72) Inventor: **SAITO MASAYUKI  
KANEKO TAKEO  
AKUTSU SHOZO**

(54) **FLUOROPOLYMER COATING COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluoropolymer coating composition excellent in film hardness, etc., by mixing two specified fluoropolymers, an organic polyhydroxy compound, an organic onium compound, a divalent metal (hydr)oxide, and a solvent.

SOLUTION: This composition is obtained by mixing a fluoropolymer having polymer units based on vinylidene fluoride (e.g. a vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene/propylene copolymer) and a modulus of elasticity at 25°C of less than 500kg/cm<sup>2</sup>, a fluoropolymer having polymer units based on vinylidene fluoride (e.g. a polyvinylidene fluoride) and a modulus of

elasticity at 25°C of at least 500kg/cm<sup>2</sup>, an organic polyhydroxy compound (e.g. hydroquinone), an organic onium compound (e.g. triphenylbenzylphosphonium chloride), a divalent metal oxide or hydroxide (e.g. calcium hydroxide), and a solvent.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25447

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 127/16	P F J		C 0 9 D 127/16	P F J
	P F H			P F H
C 0 8 K 3/22	K J G		C 0 8 K 3/22	K J G
5/13	K J J		5/13	K J J
5/49	K J M		5/49	K J M
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-179544

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月9日

(71) 出願人 595151590

太平化成株式会社

東京都千代田区神田紺屋町34番地

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 斉藤 正幸

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 金子 武夫

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素ポリマー塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】含フッ素ポリマーの優れた特性を有し、塗膜表面の硬さが高い含フッ素ポリマー塗料組成物を得る。

【解決手段】フッ化ビニリデン系含フッ素ポリマー（弾性率 $< 500 \text{ kg/cm}^2$ ）、フッ化ビニリデン系含フッ素ポリマー（弾性率 $\geq 500 \text{ kg/cm}^2$ ）、有機ポリヒドロキシ化合物、有機オニウム化合物、および溶剤を含む含フッ素ポリマー塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フッ化ビニリデンに基づく重合単位を有し25℃の弾性率が500 kg/cm<sup>2</sup> 未満である含フッ素ポリマー、(B) フッ化ビニリデンに基づく重合単位を有し25℃の弾性率が500 kg/cm<sup>2</sup> 以上である含フッ素ポリマー、(C) 有機ポリヒドロキシ化合物、(D) 有機オニウム化合物、(E) 2価の金属の酸化物または水酸化物、および(F) 溶剤を含む含フッ素ポリマー塗料組成物。

【請求項2】 (A) 含フッ素ポリマー100重量部に對し、(B) 含フッ素ポリマーを2～200重量部、(C) 有機ポリヒドロキシ化合物を0.1～10重量部、(D) 有機オニウム化合物を0.1～10重量部、(E) 2価の金属の酸化物または水酸化物を0.5～50重量部の割合で含む請求項1の含フッ素ポリマー塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬さの高い含フッ素ポリマー塗料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 フッ化ビニリデン（以下、VdFという）に基づく重合単位を有する含フッ素ポリマーは耐油性、耐熱性、耐候性、表面特性等に優れるため幅広い分野で用いられており、溶剤等に溶解または分散させて塗料として用いられることも多い。塗料として用いる際に、硬さの高い塗膜を得るためにはカーボンやシリカ等の充填剤を多量に配合したり、架橋密度を高めるために加硫剤を多量に使用する必要があった。しかし、従来の方法では十分な硬さを達成するのが困難であるだけでなく、塗膜強度が低下してしまう等の問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、十分な硬さを有し、しかも高い塗膜強度を有する含フッ素ポリマー塗料組成物を提供する。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) VdFに基づく重合単位を有し25℃の弾性率が500 kg/cm<sup>2</sup> 未満である含フッ素ポリマー、(B) VdFに基づく重合単位を有し25℃の弾性率が500 kg/cm<sup>2</sup> 以上である含フッ素ポリマー、(C) 有機ポリヒドロキシ化合物、(D) 有機オニウム化合物、(E) 2価の金属の酸化物または水酸化物、および(F) 溶剤を含む含フッ素ポリマー塗料組成物である。本発明の含フッ素ポリマー塗料組成物は基材に塗布し、乾燥した後、加熱して加硫することにより硬化した塗膜となる。

【0005】 【含フッ素ポリマーおよびフッ素樹脂】 本発明に用いる(A) 成分の含フッ素ポリマー、および(B) 成分の含フッ素ポリマーは、VdFに基づく重合単位を有する。(A) 成分はVdFと他の共重合性モノ

マーとの共重合体が好ましく、(B) 成分はVdF重合体、またはVdFと他の共重合性モノマーとの共重合体が好ましい。この共重合体中におけるVdFに基づく重合単位は2～99モル%の範囲であり、共重合体の組成により、フッ素ゴムまたはフッ素樹脂となり、フッ素ゴムとフッ素樹脂の両方の特性を有する共重合体となりうる場合もある。

【0006】 共重合性モノマーとしては含フッ素系モノマーが好ましい。含フッ素系モノマーに加えてさらに、炭化水素系モノマーを用いることも好ましい。

【0007】 共重合性モノマーとしては、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという）、ヘキサフルオロプロピレン（以下、HFPという）、（パーフルオロブチル）エチレン、クロロトリフルオロエチレン等の含フッ素オレフィン、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）等のビニルエーテル類、含フッ素アクリレート類や、エチレン、プロピレン、ブテン等のα-オレフィンなどが挙げられる。

20 【0008】 (A) 成分の含フッ素ポリマーとしては、VdF/TFE/プロピレン系共重合体、VdF/HFP系共重合体、VdF/HFP/TFE系共重合体が好ましく、(VdFに基づく重合単位) / (TFEに基づく重合単位) / (プロピレンに基づく重合単位) の組成が2～50/30～60/15～50（モル比）であるVdF/TFE/プロピレン系共重合体、(VdFに基づく重合単位) / (HFPに基づく重合単位) の組成が70～90/10～30（モル比）であるVdF/HFP系共重合体、(VdFに基づく重合単位) / (HFP

30 に基づく重合単位) / (TFEに基づく重合単位) の組成が40～80/5～40/5～40（モル比）であるVdF/HFP/TFE系共重合体が特に好ましい。これらは、単独で、または2種以上の混合物として使用できる。

【0009】 (A) 成分の含フッ素ポリマーは常温でゴム状のポリマーであり、25℃の弾性率が500 kg/cm<sup>2</sup> 未満である。弾性率が低い場合は機械的特性が低下する。好ましくは0.1～100 kg/cm<sup>2</sup> の範囲である。

40 【0010】 (B) 成分の含フッ素ポリマーとしては、VdF重合体、VdF/HFP系共重合体、VdF/HFP/TFE系共重合体、VdF/TFE/プロピレン系共重合体が好ましく、(VdFに基づく重合単位) / (HFPに基づく重合単位) の組成が90～99/1～10（モル比）であるVdF/HFP系共重合体、(VdFに基づく重合単位) / (HFPに基づく重合単位) / (TFEに基づく重合単位) の組成が10～50/15～35/30～70（モル比）であるVdF/HFP/TFE系共重合体が特に好ましい。これらは、単独

50 で、または2種以上の混合物として使用できる。

【0011】(B)成分の含フッ素ポリマーは常温で樹脂状のポリマーであり、25℃の弾性率が500kg/cm<sup>2</sup>以上である。好ましくは1000～3000kg/cm<sup>2</sup>の範囲である。弾性率が500kg/cm<sup>2</sup>未満では、得られる塗膜の硬さが不十分であり、3000kg/cm<sup>2</sup>以上では溶剤への溶解性が低下することがある。

【0012】VdF系共重合体の製造に際しては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の公知の各種重合方法はすべて採用できる。

【0013】(A)成分の特性を保持するために、(A)成分100重量部に対する(B)成分の使用量は2～200重量部、特に10～60重量部が好ましい。

【0014】[有機ポリヒドロキシ化合物]本発明に用いる(C)成分の有機ポリヒドロキシ化合物は、(A)成分の含フッ素ポリマーの加硫剤であり、ビスフェノールAF、ビスフェノールA、ヒドロキノン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物が好ましく用いられる。加硫剤の効果を発揮させるために、(A)成分100重量部に対する(C)成分の使用量は0.1～10重量部、特に0.5～5重量部が好ましい。

【0015】[有機オニウム化合物]有機ポリヒドロキシ化合物を加硫剤として有効に機能させるため、下記のような有機オニウム化合物が加硫促進剤として用いられる。トリフェニルベンジルホスホニウムクロリド、トリオクチルメチルホスホニウムクロリド等の4級ホスホニウム塩、テトラブチルアンモニウムブロミド、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、8-ベンジルー1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エニウムクロリド等の4級アンモニウム塩、イミニウム塩、スルホニウム塩等。

【0016】(A)成分100重量部に対する(D)成分の使用量は0.1～10重量部、特に0.2～5重量部が好ましい。

【0017】[2価の金属の酸化物または水酸化物]加硫の際には(E)成分が受酸剤として用いられ、特に酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化カルシウム等の2価の金属の酸化物や水酸化物が好ましく用いられる。(A)成分100重量部に対する(E)成分の使用量は0.5～50重量部、特に1～30重量部が好ましい。

【0018】[溶剤]本発明に用いる(F)成分の溶剤は、共重合体を塗料化するために使用する。その種類や使用量は特に限定されず、用途や使用方法にあわせて適宜選択される。この溶剤は、(A)、(B)、(C)、(D)および(E)の各成分を溶解させるものが好ましいが、成分の一部を分散させるものでもよい。

【0019】本発明の含フッ素ポリマー塗料組成物には、塗料の性能を損なわない範囲において必要に応じて

シリカ、カーボン、ガラス繊維や炭素繊維等の充填剤、顔料、可塑剤、滑剤、接着付与剤、シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤等の任意の成分を混合できる。また、他の塗料と混合して用いることもできる。

【0020】本発明の含フッ素ポリマー塗料組成物は、上記の各成分を均一に混合することにより容易に製造できる。また、加硫剤等の一部の成分を塗料の塗布直前に混合できるように2液化してもよい。

10 【0021】こうして得られた含フッ素ポリマー塗料組成物は、ディップ、スプレー、はけ塗り等の任意の方法により他のポリマーや木材等の有機材料や、金属、ガラス、石やセラミクス等の無機材料に塗布できる。

【0022】加硫条件は、作業条件等により決められ、たとえば、100～400℃で数秒～24時間程度が一般的である。

【0023】

【作用】本発明の含フッ素ポリマー塗料組成物は、(A)含フッ素ポリマーが架橋するとともに、(B)含フッ素ポリマーも架橋して、硬く強固な塗膜を与えるものと考えられる。

【0024】

【実施例】

(参考例1) 乳化重合法により、(VdFに基づく重合単位) / (TFEに基づく重合単位) / (プロピレンに基づく重合単位)の組成が35/40/25(モル比)、25℃の弾性率が3.0kg/cm<sup>2</sup>の含フッ素ポリマー1を製造した。

30 【0025】(参考例2) 乳化重合法により、(VdFに基づく重合単位) / (HFPに基づく重合単位)の組成が80/20(モル比)、25℃の弾性率が2.8kg/cm<sup>2</sup>の含フッ素ポリマー2を製造した。

【0026】(参考例3) 懸濁重合法により、25℃の弾性率が16000kg/cm<sup>2</sup>のVdF単独重合体である含フッ素ポリマー3を製造した。

【0027】(参考例4) 懸濁重合法により、(VdFに基づく重合単位) / (HFPに基づく重合単位)の組成が95/5(モル比)、25℃の弾性率が2100kg/cm<sup>2</sup>の含フッ素ポリマー4を製造した。

40 【0028】[実施例1] 含フッ素ポリマー1の100部(重量部、以下同じ)、MTカーボン30重量部、キョーワマグ150(酸化マグネシウム、協和化学社製)3部、カルビット(水酸化カルシウム、近江化学社製)6部、ビスフェノールAF2部、硫酸水素テトラブチルアンモニウム1部、含フッ素ポリマー3の30部を2本ロールで均一に混合した。これと表面平滑性を付与するアミン当量(アミノ基1当量あたりの分子量)15000、粘度2000cStのγ-アミノプロピルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体20部とを酢酸ブチル400部に均一に分散させ含フッ素ポリマー塗料

組成物を得た。

【0029】この含フッ素ポリマー塗料組成物をステンレス板に0.5mmの厚さで塗布し、室温で1時間乾燥後、170℃で10分間加熱し、硬化塗膜を得た。室温に冷却後に測定した、JIS K5400に準拠した鉛筆引っかかり値は3Hであった。また、塗膜面の水の接触角は110°であった。

【0030】【実施例2】含フッ素ポリマー2の100部、MTカーボン30重量部、キョーワマグ150を3部、カルビット6部、ビスフェノールAF2部、硫酸水素テトラブチルアンモニウム1部、含フッ素ポリマー4の50部を2本ロールで均一に混合した。これとアミン当量（アミノ基1当量あたりの分子量）15000、粘度2000cStのγ-アミノプロピルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体20部とを酢酸ブチル400部に均一に分散させ含フッ素ポリマー塗料組成物を得た。

\*

\*【0031】この含フッ素ポリマー塗料組成物をステンレス板に0.5mmの厚さで塗布し、室温で1時間乾燥後、170℃で10分間加熱し、硬化塗膜を得た。室温に冷却後に測定した、鉛筆引っかかり値は2Hであった。また、塗膜面の水の接触角は112°であった。

【0032】【比較例1】含フッ素ポリマー3を用いない以外は実施例1と同様にして硬化塗膜を得た。室温に冷却後に測定した、鉛筆引っかかり値はBだった。また、塗膜面の水の接触角は110°であった。

10 【0033】

【発明の効果】本発明の含フッ素ポリマー塗料組成物が硬化した塗膜表面は硬さが高く、しかもVdF系含フッ素ポリマーの優れた特性を有し、工業的にきわめて有用である。各種の天然または合成の有機、および無機材料等を容易に表面改質でき、各種の産業分野で使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 阿久津 昭三

埼玉県八潮市大字二丁目1075の1 太平化成株式会社八潮工場内